

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-255832

(43)Date of publication of application : 25.09.1998

(51)Int.Cl.

H01M 8/12

H01M 4/86

(21)Application number : 09-074473

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH  
CORP <NTT>

(22)Date of filing : 11.03.1997

(72)Inventor : CHIBA REIICHI  
YOSHIMURA BUNICHI  
YAMAKI JUNICHI

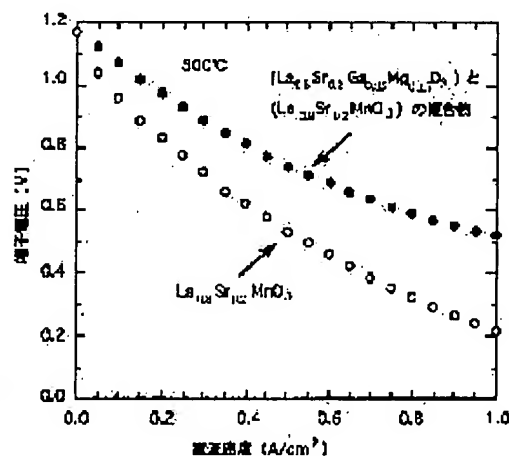
## (54) COMPOSITE AIR ELECTRODE MATERIAL FOR SOLID FUEL CELL FOR LOW TEMPERATURE OPERATION

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide air electrode material which has higher electrode activity in comparison with manganese family material, for a composite air electrode for a solid fuel cell for low temperature operation.

SOLUTION: This air electrode material comprises composite of an ion conductive body A1-XBXGa1-YMgYO3 or the same with transition metal added and an electron conductive body C1-XDXMnO3 (0.05<X<0.30), also A or C is any one of La, Pr, Nd, and Sm, also B or D contains either one of Sr or Ca, or both, and a percentage content for their sum is set at 0.05-0.30.

Thereby, a cell which has high electrode activity and excellent characteristics with a small operating voltage applied, even at about 800°C, in comparison with La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub>, material used in the past.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.04.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3381544

[Date of registration] 20.12.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-255832

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月25日

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>H 0 1 M 8/12  
4/86

識別記号

P I

H 0 1 M 8/12  
4/86

U

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願平9-74473

(22) 出願日

平成9年(1997) 3月11日

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号

(72) 発明者 千葉 玲一

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内

(72) 発明者 宮村 文一

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内

(72) 発明者 山本 準一

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内

(74) 代理人 弁理士 雨宮 正孝

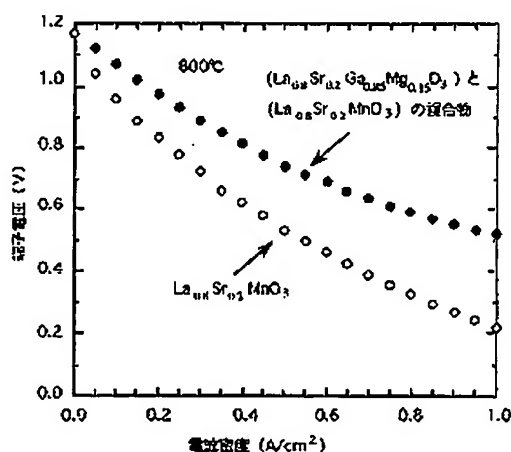
(54) 【発明の名称】 低温動作固体燃料電池用複合型空気極材料

(57) 【要約】

【課題】 低温動作型固体燃料電池用空気極に関するもので、従来のマンガン系材料に比べ電極活性が高い空気極材料を提供することを目的とする。

【解決手段】 イオン伝導体 $A_{1-x}B_xGa_{1-y}Mg_yO_3$ あるいはこれに遷移金属を添加したものと、電子伝導体 $C_{1-x}D_xMnO_3$  ( $0.05 \leq x \leq 0.30$ ) の複合材料からなり、且つA及びCはLa、Pr、Nd、Smの何れかであり、且つB及びDは、Sr、Caの何れか、または、両方を含み、その合計の含有率が0.05~0.30である。

【効果】 電極活性が高く800℃でも小さな通電圧で、従来材料の $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ に比べ優れた特性を有するセルを得た。



(2)

特開平10-255832

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体電解質とそれに隣接して設けられた多孔質な空気極および燃料極からなるセル、そして、それらを電気的に接続するインターコネクタを有し、燃料ガスと空気または酸素ガスとの化学反応を電気エネルギーに変換する低温動作固体燃料電池用空気極材料において、前記空気極がイオン伝導体 $A_{1-x}B_xGa_{1-y}Mg_yO_z$  ( $0.05 \leq x \leq 0.30$ ,  $0.05 \leq y \leq 0.3$ ,  $0.01 \leq x+y \leq 0.50$ )と、電子伝導体 $C_{1-x}D_xMnO_z$  ( $0.05 \leq x \leq 0.30$ )の複合材からなり、且つA及びCはLa, Pr, Nd, Smの何れかであり、且つB及びDは、Sr, Caの何れか、または、両方を含み、その合計の含有率が0.05~0.30であることを特徴とする低温動作固体燃料電池用複合型空気極材料。

【請求項2】 請求項2において、イオン伝導体 $A_{1-x}B_xGa_{1-y}Mg_yO_z$ と電子伝導体 $C_{1-x}D_xMnO_z$ の混合比が、体積比で、1:0.5~1:2.0であることを特徴とする低温動作固体燃料電池用複合型空気極材料。

【請求項3】 固体電解質とそれに隣接して設けられた多孔質な空気極および燃料極からなるセル、そして、それらを電気的に接続するインターコネクタを有し、燃料ガスと空気または酸素ガスとの化学反応を電気エネルギーに変換する低温動作固体燃料電池用空気極材料において、前記空気極が複合伝導体 $A_{1-x}B_x(Ga_{1-y}Mg_y)_zM_zO_z$  ( $0.05 \leq x \leq 0.30$ ,  $0.005 \leq y \leq 0.30$ ,  $0.05 \leq z \leq 0.30$ ,  $M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ )と、電子伝導体 $C_{1-x}D_xMnO_z$  ( $0.05 \leq x \leq 0.30$ )との複合材からなり、且つA及びCはLa, Pr, Nd, Smの何れかであり、且つB及びDは、Sr, Caの何れか、または、両方を含み、その合計の含有率が0.05~0.30であることを特徴とする低温動作固体燃料電池用複合型空気極材料。

【請求項4】 請求項3において、複合伝導体 $A_{1-x}B_x(Ga_{1-y}Mg_y)_zM_zO_z$ と電子伝導体 $C_{1-x}D_xMnO_z$ の混合比が、体積比で、1:0.5~1:2.0であることを特徴とする低温動作固体燃料電池用複合型空気極材料。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は低温動作固体燃料電池用複合型空気極材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術および問題点】 近年、酸素イオン伝導体を用いた固体電解質燃料電池に関心が高まりつつある。特にエネルギーの有効利用という観点から、固体燃料電池はカルノー効率の制約を受けないため本質的に高いエネルギー変換効率を有し、さらに良好な環境保全が期待されるなどの優れた特徴を持っている。

2

【0003】 固体電解質燃料電池は、約1000℃の高温で動作させる必要があるため、セルは、セラミック材によって構成されている。セルは、酸素イオン伝導体である固体電解質を挟んで電子伝導体である空気極と燃料極が配置されている。これらの電極は、ガスが拡散しやすくする為に多孔質体を用いる。このセルを積み重ねる為にセル間に電子伝導体であるインターコネクタ材を使用する。従来検討されてきた、これら要素材を表1に示した。

【0004】

表1

固体電解質型燃料電池セルに使用されている従来材

要素材名	組成 等
固体電解質	$0.920IrO_3-0.08Y_2O_3$
空気極	$La_{0.8}Sr_{0.1}MnO_3$
燃料極	Ni-YSZ複合体
インターコネクタ材	$La_{0.8}Sr_{0.1}CrO_3$

【0005】 固体電解質としては従来YSZ（イットリウム安定化ジルコニア）が最も有望視されているが、十分な酸素イオン伝導度を得るには1000℃の高温で動作させる必要があるが、このような高温では電極と電解質の界面での劣化反応等が生じ、部品寿命の劣化が激しく信頼性の高い電池の実現が難しい。

【0006】 そこで800℃程度の低温で動作する固体燃料電池の開発が求められている。低温動作時に十分な酸素イオン伝導度を得るためにジルコニア-スカンジウム系、セリア系およびYSZの薄層化などの検討が行われている。

【0007】 低温動作化には固体電解質の他に空気極の電気伝導性の低下、および空気極の電極活性が低下するため空気極における通電圧の上昇が起こり、発電効率の低下などの問題が生じる。

【0008】 このため、低温においてマンガン系に比べ電極活性が高い空気極が求められている。一般に空気極における電極反応は、図5に示すように固体電解質1と電子伝導体2である空気極材（典型的には $La_{0.8}Sr_{0.1}MnO_3$ ）と、空気の接する三相界面に限定されている（空気極上における反応過程は $O_2 \rightarrow 2O, 2O \rightarrow 2O^{2+}$ ）。

【0009】 電子伝導体にイオン伝導性を有するジルコニア系固体電解質材 $ZrO_2-Y_2O_3$ を分散させることで、三相界面長を増やし電極活性を高める検討がなされている。しかし、ジルコニアと空気極材とは、界面において不導体であるパイロクシア相（ $La_2Zr_2O_7$ ）やS

(3)

特開平10-255832

3

$\text{rZrO}_2$ などを形成し易い。これらの相ができると電極反応が妨げられ、結局セル特性が低下してしまう。

【0010】本発明は低温動作型固体燃料電池用空気極に関するもので、従来のマンガン系材料に比べ電極活性が高い空気極材料を提供することを目的とする。

【0011】

【問題点を解決するための手段】上記問題点を解決するため、本発明による低温動作型固体燃料電池用複合型空気極材料は、固体電解質とそれに隣接して設けられた多孔質な空気極および燃料極からなるセル、そして、それらを電気的に接続するインターコネクタを有し、燃料ガスと空気または酸素ガスとの化学反応を電気エネルギーに変換する固体燃料電池において、前記空気極がイオン伝導体 $A_{1-x}B_xGa_{1-y}Mg_yO_2$  ( $0.05 \leq X \leq 0.3$ ,  $0.05 \leq Y \leq 0.30$ ,  $0.10 \leq X+Y \leq 0.50$ )と、電子伝導体 $C_{1-x}D_xMnO_2$  ( $0.05 \leq X \leq 0.30$ )の複合材からなり、且つA及びCはLa、Pr、Nd、Smの何れかであり、且つB及びDは、Sr、Caの何れか、または、両方を含み、その合計の含有率が0.05~0.30であることを特徴とする。

【0012】また、本発明による低温動作型固体燃料電池用複合型空気極材料は、固体電解質とそれに隣接して設けられた多孔質な空気極および燃料極からなるセル、そして、それらを電気的に接続するインターコネクタを有し、燃料ガスと空気または酸素ガスとの化学反応を電気エネルギーに変換する固体燃料電池において、前記空気極が混合伝導体 $A_{1-x}B_x(Ga_{1-y}Mg_y)_{1-z}M_zO_2$  ( $0.05 \leq X \leq 0.30$ ,  $0.005 \leq Y \leq 0.30$ ,  $0.05 \leq Z \leq 0.30$ ,  $M = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ )と、電子伝導体 $C_{1-x}D_xMnO_2$  ( $0.05 \leq X \leq 0.30$ )との複合材からなり、且つA及びCはLa、Pr、Nd、Smの何れかであり、且つB及びDは、Sr、Caの何れか、または、両方を含み、その合計の含有率が0.05~0.30であることを特徴とする。

【0013】本発明の低温動作型固体燃料電池用複合型空気極材料は、従来の空気極材と同じ結晶系（ペロブスカイト系）に属し且つ、イオン伝導性の高い $\text{LaGaO}_3$ 系の材料を、従来材である $\text{LaMnO}_3$ 系の電極材中に分散させて複合型電極とする。これにより、電極と電解質の三相界面長を増やし電極活性を高め、かつ安定な三相界面を形成することができる。また、先のイオン伝導体に遷移金属元素を添加することで電子伝導性も併せて発現させ、電極活性を向上させている（混合伝導体）。これにより800℃程度の比較的低温においても電極活性が充分高い空気極材料となることを特徴とする。

【0014】

【作用】以下に本発明の作用を説明する。

【0015】空気極において、酸素イオン伝導体（La-Sr）（Ga-Mg） $O_2$ あるいは複合伝導体（La

4

-Sr）（Ga-Mg-M） $O_2$ （ $M = \text{Cr, Mn, Co, Fe, Ni}$ ）を従来材である（La-Sr） $\text{MnO}_3$ に分散させ、イオン伝導体（混合伝導体）-電子伝導体の複合系とすることで、電極反応のおこる三相界面長が大幅に増え、電極特性が改善される。即ち、大きな電流を流しても、セル端子電圧の低下が少ない。

【0016】酸素分子が酸素イオン $O^{2-}$ となる電極反応はイオン伝導体3と電子伝導体2とガス（空気）の3つの相が接する三相界面にのみ限定されている。ここで、酸素イオン伝導体3を混合させ、複合材とすることで、図1に示すごとく、この三相界面長を拡大することができる。

【0017】特に（La-Sr）（Ga-Mg） $O_2$ は、高い酸素イオン伝導性を有しているため、このような複合体を形成するのに適している。さらに酸素イオン伝導体である（La-Sr）（Ga-Mg） $O_2$ に、Cr、Mn、Co、Fe、Ni等の遷移金属元素を添加し、（La-Sr）（Ga-Mg-M） $O_2$ （ $M = \text{Cr, Mn, Co, Fe, Ni}$ ）とすることで、電子伝導性を付与することができる。これにより電極反応を粒内部にも拡大することができるため、特性が更に改善する。また、この系は、電極材料である $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ と同じ結晶系（ペロブスカイト系）であるため接触面における相互拡散が起こった場合でも不導体相ができることは無いため、特性の劣化がほとんど無い。この材料を空気極に用いることで、電極特性従来材に比べ向上し、800℃程度の低温でも1000℃動作に近い発電特性を有する固体燃料電池用空気極材料を實現できる。また、この三相界面が安定に存在するため、セルの作製時、および動作時に受ける熱履歴に対してセル特性の劣化が生じない。

【0018】

【実施例】以下に本発明の実施例を説明する。なお、当然のことであるが本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0019】

【実施例1】本発明の効果を示すために、図2、図3に示す構造の単セルで試験を行なった。図2は前記単セルの断面図、図3は平面図であり、図中、4は燃料極、5は固体電解質、6は空気極、7はリファレンス極（白金ペースト）、8は集電用白金メッシュ（6mmφ）である。

【0020】固体電解質（寸法22×22mm）5として $(\text{ZrO}_2)_{0.99}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.01}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.001}$ なる組成よりなる酸化物を、燃料極4には $\text{Ni}-\text{YSZ}$ （ $\text{Ni} : 60\text{mol}\%$ ）（寸法18mmφ）を、そして空気極（寸法6mmφ）6に平均粒径10ミクロンのイオン伝導体 $A_{1-x}B_xGa_{1-y}Mg_yO_2$  ( $0.05 \leq X \leq 0.30$ ,  $0.05 \leq Y \leq 0.30$ ,  $0.10 \leq X+Y \leq 0.50$ )と、平均粒径1ミクロンの電子伝導

(4)

特開平10-255832

5

5

体 $C_{1-x}D_xMnO_3$  ( $0.05 \leq x \leq 0.30$ )の複合材を用いた。燃料極の面積を空気極に比べ大きくすることで、燃料極の影響を少なくしている。

【0021】具体的な組成は表2-1、表2-2に示す。また、混合比は体積比で、イオン伝導体：電子伝導体=1：2とした。本実施例に使用した単セルの作製方法を以下に示す。まずドクターブレード法により固体電解質のセラミックス薄板のグリーンシートを形成し1600℃で焼上げる。これにスクリーンプリントで燃料極にNi-YSZを塗布し(18mm径)1400℃で焼き、この後、上記の空気極を塗布し(6mm径)1100℃で焼き付けた。図2の空気極、燃料極の厚みは0.1mm、固体電解質の厚みを0.3mmとし、10mmφの単セルを形成した。

【0022】図4に空気極を $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}MnO_3$

表2-1

実施例1におけるセル端子電圧の複合空気極のイオン伝導体組成への依存性

セル番号	** 空気極材のイオン伝導体組成	* 端子電圧(V)
1-0	$La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$	0.21
1-1	$La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.05}O_3$	0.30
1-2	$La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.05}O_3$	0.35
1-3	$La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.1}O_3$	0.40
1-4	$La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.15}O_3$	0.42
1-5	$La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$	0.43
1-6	$La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.25}O_3$	0.42
1-7	$La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.3}O_3$	0.52
1-7-1	$La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.3}O_3$	0.50
1-7-2	$La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.3}O_3$	0.51
1-11	$Pr_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.05}O_3$	0.29
1-12	$Pr_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.1}O_3$	0.34

【0024】

\*  $G_{0.1}O_3$ と $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ の複合材とした時の単セルの水素-酸素雰囲気800℃における電流密度-電圧特性を示す。ここで、電流密度は、空気極の面積を基にして求めた値である。比較のために上記の単セルの空気極だけを $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ としたセルの特性も同時に示す。表2-1及び表2-2に空気極におけるセル端子電圧の空気極におけるイオン伝導体の組成依存性を示す。ここで、セル端子電圧は電流密度が1.0 A/cm<sup>2</sup>時の値である。表1-1では、複合型空気極のイオン伝導材の組成を変化させ、表1-2では、複合型空気極の電子伝導材の組成を変化させた時のセル端子電圧を示してある。これら本発明の空気極を用いた時は、いずれも従来の $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ を空気極に用いたセルに比べ良好な特性を示した。

【0023】

(5)

特開平10-255832

7

8

表2-1続き

セル番号	** 空気極材のイオン伝導体組成	* 端子電圧(V)
1-13	$\text{Pr}_{0.700}\text{Sr}_{0.300}\text{Ga}_{0.500}\text{Mg}_{0.200}\text{O}_3$	0.39
1-14	$\text{Pr}_{0.400}\text{Sr}_{0.200}\text{Ga}_{0.700}\text{Mg}_{0.300}\text{O}_3$	0.41
1-15	$\text{Pr}_{0.950}\text{Sr}_{0.050}\text{Ga}_{0.700}\text{Mg}_{0.200}\text{O}_3$	0.42
1-16	$\text{Pr}_{0.950}\text{Sr}_{0.050}\text{Ga}_{0.900}\text{Mg}_{0.050}\text{O}_3$	0.43
1-17	$\text{Pr}_{0.999}\text{Sr}_{0.200}\text{Ga}_{0.550}\text{Mg}_{0.150}\text{O}_3$	0.50
1-17-1	$\text{Pr}_{0.400}\text{Ca}_{0.200}\text{Ga}_{0.550}\text{Mg}_{0.150}\text{O}_3$	0.48
1-17-2	$\text{Pr}_{0.400}\text{Sr}_{0.100}\text{Ca}_{0.100}\text{Ga}_{0.550}\text{Mg}_{0.150}\text{O}_3$	0.48
1-27-0	$\text{Nd}_{0.999}\text{Sr}_{0.300}\text{Ga}_{0.900}\text{Mg}_{0.100}\text{O}_3$	0.48
1-27-1	$\text{Nd}_{0.999}\text{Ca}_{0.200}\text{Ga}_{0.550}\text{Mg}_{0.150}\text{O}_3$	0.43
1-27-2	$\text{Nd}_{0.400}\text{Sr}_{0.100}\text{Ca}_{0.100}\text{Ga}_{0.550}\text{Mg}_{0.150}\text{O}_3$	0.47
1-37-0	$\text{Sm}_{0.999}\text{Sr}_{0.200}\text{Ga}_{0.550}\text{Mg}_{0.150}\text{O}_3$	0.47
1-37-1	$\text{Sm}_{0.999}\text{Ca}_{0.200}\text{Ga}_{0.550}\text{Mg}_{0.150}\text{O}_3$	0.45

【0025】

表2-1続き

セル番号	** 空気極材のイオン伝導体組成	* 端子電圧(V)
1-37-2	$\text{Sm}_{0.999}\text{Sr}_{0.100}\text{Ca}_{0.100}\text{Ga}_{0.550}\text{Mg}_{0.150}\text{O}_3$	0.43

\* セル端子電圧は電流1.0A/cm<sup>2</sup>における値\*\* 複合空気極に用いた電子伝導体は、 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ で、  
混合比はイオン伝導体：電子伝導体=1：2とした。

【0026】

(6)

特開平10-255832

9

10

表2-2

実施例1におけるセル端子電圧の複合空気極の電子伝導体組成への依存性

セル番号	電子伝導体組成	**空気極材の電子伝導体組成	*端子電圧(V)
1-41	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0.800}\text{Sr}_{0.200}\text{Ga}_{0.850}\text{Mg}_{0.150}\text{O}_3$	0.40
1-42	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0.800}\text{Sr}_{0.200}\text{Ga}_{0.850}\text{Mg}_{0.150}\text{O}_3$	0.59
1-43	$\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0.800}\text{Sr}_{0.200}\text{Ga}_{0.850}\text{Mg}_{0.150}\text{O}_3$	0.48
1-44	$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0.800}\text{Sr}_{0.200}\text{Ga}_{0.850}\text{Mg}_{0.150}\text{O}_3$	0.50
1-45	$\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0.800}\text{Sr}_{0.200}\text{Ga}_{0.850}\text{Mg}_{0.150}\text{O}_3$	0.52
1-46	$\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0.800}\text{Sr}_{0.200}\text{Ga}_{0.850}\text{Mg}_{0.150}\text{O}_3$	0.51

【0027】

20

表2-2続き

セル番号	電子伝導体組成	**空気極材の電子伝導体組成	*端子電圧(V)
1-47	$\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0.800}\text{Sr}_{0.200}\text{Ga}_{0.850}\text{Mg}_{0.150}\text{O}_3$	0.59

\* セル端子電圧は電流1.0A/cm<sup>2</sup>における値。\*\* 複合空気極に用いたイオン伝導体は、 $\text{Pr}_{0.800}\text{Sr}_{0.200}\text{Ca}_{0.100}\text{Ga}_{0.850}\text{Mg}_{0.150}\text{O}_3$ 

【0028】

\* に示す様に実施例1に比べても更にセル特性が改善さ

【実施例2】実施例1と同様の単セルにおいて、空気極の材料のイオン伝導体に遷移金属を添加した組成にして実施例1と同様の実験を行った。表3-1及び表3-2\*

れ、従来材料である $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ に比べいずれも良好な結果を得た。

【0029】

表3-1

実施例2におけるセル端子電圧の複合空気極のイオン伝導体組成への依存性

セル番号	** 空気極材の混合伝導体の組成	* 端子電圧(V)
2-1	$\text{La}_{0.100}\text{Sr}_{0.300}\text{Ga}_{0.050}\text{Mg}_{0.050}\text{Ca}_{0.005}\text{O}_3$	0.36
2-2	$\text{La}_{0.100}\text{Sr}_{0.300}\text{Ga}_{0.050}\text{Mg}_{0.050}\text{Ca}_{0.005}\text{O}_3$	0.42

【0030】



(7)

特開平10-255832

11

12

表3-1 続き

セル番号	** 空気極材の混合伝導体の組成	* 端子電圧(V)
2-3	$\text{La}_{0.899}\text{Sr}_{0.200}\text{Ga}_{0.756}\text{Mg}_{0.195}\text{Co}_{0.005}\text{O}_3$	0.48
2-4	$\text{La}_{0.850}\text{Sr}_{0.050}\text{Ga}_{0.896}\text{Mg}_{0.299}\text{Co}_{0.005}\text{O}_3$	0.50
2-5	$\text{La}_{0.930}\text{Sr}_{0.030}\text{Ga}_{0.896}\text{Mg}_{0.299}\text{Co}_{0.005}\text{O}_3$	0.53
2-6	$\text{La}_{0.800}\text{Sr}_{0.150}\text{Ga}_{0.896}\text{Mg}_{0.066}\text{Co}_{0.005}\text{O}_3$	0.57
2-7	$\text{La}_{0.899}\text{Sr}_{0.200}\text{Ga}_{0.846}\text{Mg}_{0.145}\text{Co}_{0.005}\text{O}_3$	0.62
2-11	$\text{La}_{0.700}\text{Sr}_{0.300}\text{Ga}_{0.896}\text{Mg}_{0.005}\text{Co}_{0.100}\text{O}_3$	0.45
2-12	$\text{La}_{0.700}\text{Sr}_{0.200}\text{Ga}_{0.896}\text{Mg}_{0.005}\text{Co}_{0.100}\text{O}_3$	0.53
2-13	$\text{La}_{0.800}\text{Sr}_{0.150}\text{Ga}_{0.790}\text{Mg}_{0.190}\text{Co}_{0.100}\text{O}_3$	0.60
2-14	$\text{La}_{0.650}\text{Sr}_{0.050}\text{Ga}_{0.620}\text{Mg}_{0.270}\text{Co}_{0.100}\text{O}_3$	0.63
2-15	$\text{La}_{0.850}\text{Sr}_{0.050}\text{Ga}_{0.830}\text{Mg}_{0.270}\text{Co}_{0.100}\text{O}_3$	0.65
2-16	$\text{La}_{0.800}\text{Sr}_{0.200}\text{Ga}_{0.835}\text{Mg}_{0.005}\text{Co}_{0.100}\text{O}_3$	0.68
2-17	$\text{La}_{0.800}\text{Sr}_{0.150}\text{Ga}_{0.768}\text{Mg}_{0.136}\text{Co}_{0.100}\text{O}_3$	0.78

【0031】

(8)

特開平10-255832

13

14

表3-1 続き

セル番号	** 空気極材の混合伝導体の組成	* 端子電圧 (V)
2-21	$\text{La}_{0.700}\text{Sr}_{0.200}\text{Ga}_{0.550}\text{Mg}_{0.004}\text{Co}_{0.200}\text{O}_3$	0.42
2-22	$\text{La}_{0.700}\text{Sr}_{0.200}\text{Ga}_{0.550}\text{Mg}_{0.004}\text{Co}_{0.200}\text{O}_2$	0.49
2-23	$\text{La}_{0.600}\text{Sr}_{0.200}\text{Ga}_{0.550}\text{Mg}_{0.110}\text{Co}_{0.200}\text{O}_3$	0.56
2-24	$\text{La}_{0.550}\text{Sr}_{0.050}\text{Ga}_{0.490}\text{Mg}_{0.110}\text{Co}_{0.200}\text{O}_3$	0.59
2-25	$\text{La}_{0.550}\text{Sr}_{0.050}\text{Ga}_{0.490}\text{Mg}_{0.110}\text{Co}_{0.200}\text{O}_2$	0.62
2-26	$\text{La}_{0.500}\text{Sr}_{0.100}\text{Ga}_{0.460}\text{Mg}_{0.080}\text{Co}_{0.200}\text{O}_2$	0.65
2-27	$\text{La}_{0.500}\text{Sr}_{0.200}\text{Ga}_{0.550}\text{Mg}_{0.100}\text{Co}_{0.200}\text{O}_3$	0.73
2-27-1	$\text{Pr}_{0.500}\text{Sr}_{0.200}\text{Ga}_{0.550}\text{Mg}_{0.100}\text{Co}_{0.200}\text{O}_3$	0.71
2-27-2	$\text{Nd}_{0.500}\text{Sr}_{0.200}\text{Ga}_{0.550}\text{Mg}_{0.100}\text{Co}_{0.200}\text{O}_3$	0.68
2-27-3	$\text{Sm}_{0.500}\text{Sr}_{0.100}\text{Ga}_{0.460}\text{Mg}_{0.100}\text{Co}_{0.200}\text{O}_2$	0.66
2-27-4	$\text{La}_{0.500}\text{Ca}_{0.200}\text{Ga}_{0.550}\text{Mg}_{0.100}\text{Co}_{0.200}\text{O}_3$	0.70
2-27-5	$\text{La}_{0.500}\text{Sr}_{0.100}\text{Ca}_{0.100}\text{Ga}_{0.550}\text{Mg}_{0.100}\text{Co}_{0.300}\text{O}_3$	0.71

\* セル端子電圧は電流1.0 A/cm<sup>2</sup>における値。\*\* 電子伝導体として、 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ を用い、  
混合比はイオン伝導体：電子伝導体=1：2とした。

【0032】

(9)

特開平10-255832

15

16

表3-2

実施例2におけるセル端子電圧の複合空気極のイオン伝導体組成への依存性（  
添加遷移金属元素依存性）

セル番号	** 空気極材の混合伝導体の組成	* 端子電圧(V)
2-31	$\text{La}_{0.700}\text{Sr}_{0.300}\text{Ga}_{0.995}\text{Mg}_{0.005}\text{Ni}_{0.100}\text{O}_3$	0.41
2-32	$\text{La}_{0.700}\text{Sr}_{0.300}\text{Ga}_{0.995}\text{Mg}_{0.005}\text{Ni}_{0.100}\text{O}_3$	0.48
2-33	$\text{La}_{0.800}\text{Sr}_{0.200}\text{Ga}_{0.795}\text{Mg}_{0.105}\text{Ni}_{0.100}\text{O}_3$	0.56
2-34	$\text{La}_{0.950}\text{Sr}_{0.050}\text{Ga}_{0.995}\text{Mg}_{0.005}\text{Ni}_{0.100}\text{O}_3$	0.57
2-35	$\text{La}_{0.950}\text{Sr}_{0.050}\text{Ga}_{0.995}\text{Mg}_{0.005}\text{Ni}_{0.100}\text{O}_3$	0.59
2-36	$\text{La}_{0.800}\text{Sr}_{0.200}\text{Ga}_{0.995}\text{Mg}_{0.005}\text{Ni}_{0.100}\text{O}_3$	0.63
2-37	$\text{La}_{0.800}\text{Sr}_{0.200}\text{Ga}_{0.795}\text{Mg}_{0.105}\text{Ni}_{0.100}\text{O}_3$	0.70
2-41	$\text{La}_{0.700}\text{Sr}_{0.300}\text{Ga}_{0.995}\text{Mg}_{0.005}\text{Fe}_{0.100}\text{O}_3$	0.42
2-42	$\text{La}_{0.700}\text{Sr}_{0.300}\text{Ga}_{0.995}\text{Mg}_{0.005}\text{Fe}_{0.100}\text{O}_3$	0.52

【0033】

表3-2続き

セル番号	** 空気極材の混合伝導体の組成	* 端子電圧(V)
2-43	$\text{La}_{0.999}\text{Sr}_{0.200}\text{Ga}_{0.795}\text{Mg}_{0.105}\text{Fe}_{0.100}\text{O}_3$	0.58
2-44	$\text{La}_{0.950}\text{Sr}_{0.050}\text{Ga}_{0.995}\text{Mg}_{0.005}\text{Fe}_{0.100}\text{O}_3$	0.61
2-45	$\text{La}_{0.950}\text{Sr}_{0.050}\text{Ga}_{0.995}\text{Mg}_{0.005}\text{Fe}_{0.100}\text{O}_3$	0.64
2-46	$\text{La}_{0.800}\text{Sr}_{0.200}\text{Ga}_{0.995}\text{Mg}_{0.005}\text{Fe}_{0.100}\text{O}_3$	0.69
2-47	$\text{La}_{0.999}\text{Sr}_{0.200}\text{Ga}_{0.795}\text{Mg}_{0.105}\text{Fe}_{0.100}\text{O}_3$	0.75
2-57	$\text{La}_{0.800}\text{Sr}_{0.200}\text{Ga}_{0.795}\text{Mg}_{0.105}\text{Mn}_{0.100}\text{O}_3$	0.65
2-57	$\text{La}_{0.800}\text{Sr}_{0.200}\text{Ga}_{0.795}\text{Mg}_{0.105}\text{Cr}_{0.100}\text{O}_3$	0.64
2-70	$\text{La}_{0.800}\text{Sr}_{0.200}\text{Ga}_{0.795}\text{Mg}_{0.105}\text{Co}_{0.020}\text{Mn}_{0.020}\text{Fe}_{0.020}\text{Ni}_{0.020}\text{Cr}_{0.020}\text{O}_3$	0.68

\* セル端子電圧は電流1.0 A/cm<sup>2</sup>における値。\*\* 電子伝導体として、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ を用い、  
混合比はイオン伝導体：電子伝導体＝1：2とした。

【0034】

50 【実施例3】実施例2と同様の単セルにおいて、空気極

(10) 特開平10-255832

17  
の組成を $La_{0.5}Sr_{0.5}(Ga_{0.8}Mg_{0.2})_{0.9}Co_{0.1}O_3$ に固定し、混合伝導体と電子伝導体の混合比だけを1:0.5から1:20まで変化させて実施例2と同様の実験を行った。表4に示す様に実施例2とほぼ同様に従来材料である $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ に比べ、  
18  
\*れも良好な結果を得た。またイオン導電体と電子伝導体の混合比を上記の範囲に変化させた場合も場合でも同様な結果を示した。  
【0035】

表4  
実施例3におけるセル端子電圧の空気極の混合比（イオン伝導体：電子伝導体）への依存性

セル番号	*** イオン伝導体：電子伝導体 (混合比)	** 空気極材料混合伝導体組成	* 端子電圧(V)
3-1	1.0:0.5	$La_{0.800}Sr_{0.200}Ga_{0.850}Mg_{0.150}O_3$	0.48
3-2	1.0:0.5	$La_{0.844}Sr_{0.244}Ga_{0.765}Mg_{0.135}Co_{0.100}O_3$	0.70
3-3	1.0:4.0	$La_{0.866}Sr_{0.266}Ga_{0.850}Mg_{0.150}O_3$	0.45
3-4	1.0:4.0	$La_{0.800}Sr_{0.200}Ga_{0.765}Mg_{0.135}Co_{0.100}O_3$	0.65
3-5	1.0:20	$La_{0.800}Sr_{0.200}Ga_{0.850}Mg_{0.150}O_3$	0.42
3-6	1.0:20	$La_{0.844}Sr_{0.244}Ga_{0.765}Mg_{0.135}Co_{0.100}O_3$	0.56

\* セル端子電圧は電流1.0A/cm<sup>2</sup>における値。  
\*\* 電子伝導体として、 $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ を用いた。  
\*\*\* 混合比は体積比とした。

【0036】

【発明の効果】以上説明したように、固体電解質燃料電池の空気極材料を、イオン伝導体 $A_{1-x}B_xGa_{1-y}Mg_yO_3$ （ $0.05 \leq x \leq 0.30$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.3$ 、 $0.0.10 \leq x+y \leq 0.50$ ）あるいは $A_{1-x}B_x(Ga_{1-z}Mg_z)_{1-y}M_zO_3$ （ $0.05 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.0.005 \leq y \leq 0.300$ 、 $0.05 \leq z \leq 0.300$ 、 $M=Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ ）と、電子伝導体 $C_{1-x}D_xMnO_3$ （ $0.05 \leq x \leq 0.30$ ）（A及びCはLa, Pr, Nd, Smの何れか、で且つ、Dは、Sr, Caの何れか、または、両方を含む）の複合材とすることで、電極活性が高く800℃でも小さな通電圧で、従来材料の $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ に比べ優れた特性を有するセルを得ることに成功した。本発明は固体燃料電池の高効率動作化に大きな貢献をなすも

30 のである。

【図面の簡単な説明】

- 【図1】本発明による電極反応の概念図。
- 【図2】実施例に用いた単セルの断面図。
- 【図3】実施例に用いた単セルの平面図。
- 【図4】実施例1で行った単セルの電流-電圧特性を示す図。
- 【図5】従来の電極反応の概念図。

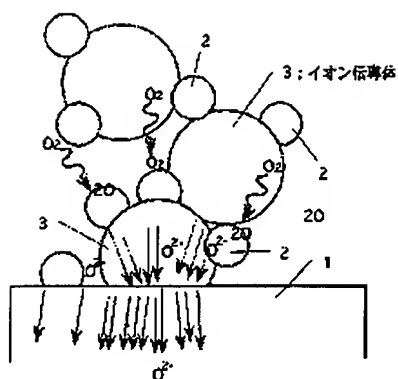
【符号の説明】

- 1 固体電解質
- 2 電子伝導体
- 3 イオン伝導体
- 4 燃料極
- 5 固体電解質
- 6 空気極

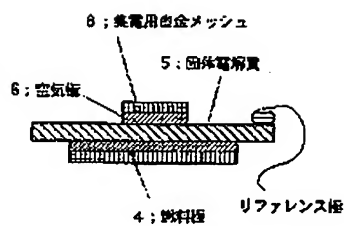
(11)

特開平10-255832

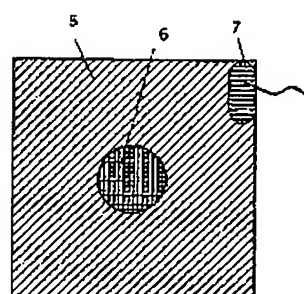
【図1】



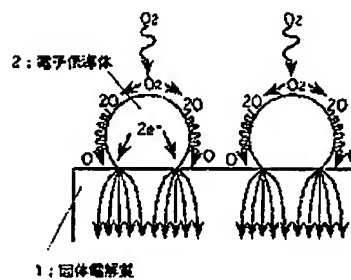
【図2】



【図3】



【図5】



【図4】

